

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-294373

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

C22C 19/00
C22F 1/10
H01M 4/24
H01M 4/38
// C22F 1/00

(21)Application number : 2001-104652

(71)Applicant : SANTOKU CORP

(22)Date of filing : 03.04.2001

(72)Inventor : TAKAMARU KIYOAKI
IKEDA HIDEAKI
TATSUMI KOJI

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY, PRODUCTION METHOD THEREFOR AND NEGATIVE ELECTRODE FOR NICKEL-HYDROGEN SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy which is useful as the electrode material of a nickel-hydrogen secondary battery, has excellent activity such as initial activity and high rate discharge characteristics or corrosion resistance to the use for the same negative material, is inexpensive compared with the conventional alloy having a high Co content, and also can be recycled, a production method therefor, and the negative electrode for a secondary battery using the same hydrogen storage alloy.

SOLUTION: The hydrogen storage alloy has a composition in the formula (1), and substantially consists of a single phase. The average major axis of the crystals is 30 to 160 μm , or 5 to <30 μm . The negative electrode for a secondary battery contains at least either hydrogen storage alloy: $\text{RNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z$ (1) (R is rare earth elements or the like; M is Mg, Al or the like; and $3.7 \leq x \leq 5.3$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 1.0$, and $5.1 \leq x+y+z \leq 5.5$ are satisfied).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-294373

(P2002-294373A)

(43)公開日 平成14年10月9日(2002.10.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 2 2 C 19/00		C 2 2 C 19/00	F 5 H 0 5 0
C 2 2 F 1/10		C 2 2 F 1/10	A
H 0 1 M 4/24		H 0 1 M 4/24	J
4/38		4/38	A
// C 2 2 F 1/00	6 4 1	C 2 2 F 1/00	6 4 1 A
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-104652(P2001-104652)

(22)出願日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(71)出願人 000176660

株式会社三徳

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号

(72)発明者 高丸 聖章

兵庫県神戸市東灘区深江北町4-14-34
株式会社三徳内

(72)発明者 池田 英明

兵庫県神戸市東灘区深江北町4-14-34
株式会社三徳内

(74)代理人 100081514

弁理士 酒井 一 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金、その製造方法及びニッケル水素二次電池用負極

(57)【要約】

【課題】ニッケル水素二次電池の電極材料として有用であり、該負極材料への使用により、初期活性、高率放電特性等の活性度又は耐食性に優れると共に、従来のCo量が多い合金に比して安価で、リサイクル性も考慮する水素吸蔵合金、その製造方法、該水素吸蔵合金を用いた二次電池用負極を提供する。

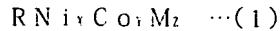
【解決手段】本発明の水素吸蔵合金は、式(1)の組成を有し、実質的に単相で、かつ結晶の平均長径が30~160μm、若しくは5μm以上、30μm未満であり、本発明の二次電池用負極はこれらの水素吸蔵合金の少なくとも一方を含む。

$$R N i_x C o_y M_z \cdots (1)$$

(R:希土類元素等、M:Mg、Al等、 $3.7 \leq x \leq 5.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq z \leq 1.0$ 、 $5.1 \leq x+y+z \leq 5.5$)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で表される組成を有し、実質的に単相で、かつ結晶の平均長径が $30 \sim 160 \mu\text{m}$ であることを特徴とする水素吸蔵合金。



(式中、Rはイットリウムを含む希土類元素又はこれらの混合元素を示し、Mは、Mg、Al、Mn、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、W、B又はこれらの混合元素を示す。 x は $3.7 \leq x \leq 5.3$ 、 y は $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、 z は $0.1 \leq z \leq 1.0$ であり、 $5.1 \leq x+y+z \leq 5.5$ である。)

【請求項2】 式(1)で表される組成を有し、実質的に単相で、かつ結晶の平均長径が $5 \mu\text{m}$ 以上、 $30 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項3】 式(1)中のRが、La、Ce、Pr、Nd及びこれらの混合物からなる群より選択される請求項1又は2記載の水素吸蔵合金。

【請求項4】 式(1)中のRの組成が、La $50 \sim 100$ 原子%、Ce $0 \sim 50$ 原子%、Pr $0 \sim 50$ 原子%及びNd $0 \sim 50$ 原子%であることを特徴とする請求項3記載の水素吸蔵合金。

【請求項5】 結晶の平均長径が $30 \sim 120 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金。

【請求項6】 結晶の平均長径が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項2記載の水素吸蔵合金。

【請求項7】 式(1)で示される組成となる合金原料を溶融した後、該合金溶融物を冷却凝固し、平均厚さ $0.1 \sim 0.5 \text{mm}$ の鋳片を得、得られた鋳片を $950 \sim 1100^\circ\text{C}$ で、 30 分間 ~ 10 時間熱処理することを特徴とする請求項1記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項8】 式(1)で示される組成となる合金原料を溶融した後、該合金溶融物を冷却凝固し、平均厚さが $0.05 \sim 0.2 \text{mm}$ の鋳片を得、得られた鋳片を $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 10$ 時間熱処理することを特徴とする請求項2記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項9】 請求項1記載の水素吸蔵合金と、導電剤とを負極材料として含むニッケル水素二次電池用負極。

【請求項10】 請求項1記載の水素吸蔵合金と、請求項2記載の水素吸蔵合金と、導電剤とを負極材料として含むニッケル水素二次電池用負極。

【請求項11】 負極材料中に含まれる請求項1記載の水素吸蔵合金と、請求項2記載の水素吸蔵合金との存在比が $99:1 \sim 90:10$ であることを特徴とする請求項10記載のニッケル水素二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル水素二次電池等の電極材料として有用であり、特に、良好な寿命特性を有する電池用等の水素吸蔵合金、その製造方法及びニッケル水素二次電池用負極に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、金属酸化物-水素電池において、水素負極を水素吸蔵合金で構成した形式のものが注目を集めている。その理由は、この電池系が元来高エネルギー密度を有し、容積効率時に有利であり、しかも安全作動が可能であって、特性的にも信頼度の点でも優れているからである。この系の電池の負極材料として主に使用されているAB₃系水素吸蔵合金には、電池の特性を向上させるために水素吸蔵量、平衡圧、耐食性、プラト-の平坦性等の様々な特性が要求される。これらの特性のうちいくつかは、相反する性質であるため、一方の特性を犠牲にせずに他方の特性を向上させるという点についての研究が進められ、一部には実用化に至っているものもある。電池のサイクル特性を向上させる要因となる水素吸蔵合金の耐食性を向上させるという面においては、コバルトを添加する方法が効果を上げ、実用化に至っている。しかし、コバルトは非常に高価な金属であるため、合金の価格が高くなってしまいう問題がある。この問題を解決するためにコバルトの添加量を低減しながら合金の耐食性を維持するという研究が現在も続けられており、コバルトと共に他の添加元素を使用する方法、希土類元素を主体とするAサイト成分に対し、Niを主体とするBサイト成分の割合を多くする方法、その両者を併用する方法等、様々な方法が試みられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記いずれの方法もコバルトの低減に対して耐食性を維持することはできるものの、他の添加元素を使用する方法では合金を構成する元素数が増えるため、電池のリサイクルが困難になり、リサイクルにかかるコストが増加するという問題が新たに浮上している。更に、Bサイト成分の割合を多くする方法では、合金組織を均質化することが困難となり、PCT曲線におけるプラト-部の傾斜が大きくなったり、2段になったりする。このことにより、電池の容量の低下や、電池の内圧特性が低下するなどの問題が生じる。そのため、上記問題点を解決した、リサイクルし易く、安価で、耐食性に優れた水素吸蔵合金が望まれている。また、電池の活性度を向上させる要因となる水素吸蔵合金の活性度を向上させるという面においては、合金に対して、酸やアルカリによる表面処理を施す方法、Aサイト成分の割合を多くする方法等が試みられている。しかし、活性度は前述の耐食性とは相反する要因であるため、活性度を向上させるこれらの方法は同時に耐食性を低下させるという問題がある。現在、金属水素化物-水素電池の分野においては、これら相反する特性を満足する電極活物質が開発されており、その面においては、活物質の原料として耐食性に優れた合金と活性度に優れた合金とを混合して用いるという方法も提案されている。しかし、この方法に用いるそれぞれの特性に優れた合金は、互いに組成が異なっていたり、組織が均一でなかつ

(3)

特開 2002-294373

3

たり、全く異なった製造工程を経ている等が原因で、活性度と耐食性とを向上させることができる反面、電池の容量や内圧特性の低下を招いたり、リサイクルにかかるコストが増加するという問題がある。

【0004】従って、本発明の目的は、ニッケル水素二次電池の電極材料として有用であり、該負極材料として使用することにより、初期活性、高率放電特性等の活性度又は耐食性に優れると共に、従来のCo量が多い合金に比して安価であり、且つリサイクル性も考慮しうる水素吸蔵合金及びその製造方法、並びに該水素吸蔵合金を用いたニッケル水素二次電池用負極を提供することにある。本発明の別の目的は、2種以上の結晶粒度が異なる特定の水素吸蔵合金を使用するという容易な方法で、特に初期活性、高率放電特性等の活性度及び耐食性という相反する特性をバランス良く備えたニッケル水素二次電池用負極を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記課題を解決するため、合金の組成や組織と耐食性との相関について鋭意検討を行った結果、合金のBサイト成分を特定の範囲にすると共に、合金組織を単相化し、かつ合金組織を構成する結晶の粘度を特定の範囲とすること、更には、粒度が異なる2種の水素吸蔵合金を用いて負極を作製することにより上記課題が解決できることを知見した。また発明者らは、上記課題を解決できる合金を製造する方法について検討を行い、該合金を工業的に生産する方法も完成させた。

【0006】すなわち、本発明によれば、式(1)で表される組成を有し、実質的に単相で、かつ結晶の平均長径が30～160 μ mであることを特徴とする水素吸蔵合金(以下、合金(a)という)が提供される。

$RNi_xCo_zM_z \cdots (1)$

(式中、Rはイットリウムを含む希土類元素又はこれらの混合元素を示し、Mは、Mg、Al、Mn、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、W、B又はこれらの混合元素を示す。xは $3.7 \leq x \leq 5.3$ 、yは $0.1 \leq y \leq 0.5$ 、zは $0.1 \leq z \leq 1.0$ であり、 $5.1 \leq x+y+z \leq 5.5$ である。)

また本発明によれば、式(1)で表される組成を有し、実質的に単相で、かつ結晶の平均長径が5 μ m以上、30 μ m未満であることを特徴とする水素吸蔵合金(以下、合金(b)という)が提供される。更に本発明によれば、式(1)で示される組成となる合金原料を熔融した後、該合金熔融物を冷却凝固し、平均厚さ0.1～0.5mmの鋳片を得、得られた鋳片を950～1100℃で、30分間～10時間熱処理することを特徴とする上記合金(a)の製造方法が提供される。更に本発明によれば、式(1)で示される組成となる合金原料を熔融した後、該合金熔融物を冷却凝固し、平均厚さが0.05～0.2mmの鋳片を得、得られた鋳片を900～1000℃で、

4

1～10時間熱処理することを特徴とする上記合金(b)の製造方法が提供される。更にまた本発明によれば、上記合金(a)と、導電剤とを負極材料として含むニッケル水素二次電池用負極が提供される。また本発明によれば、上記合金(a)と、上記合金(b)と、導電剤とを負極材料として含むニッケル水素二次電池用負極が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の合金(a)及び合金(b)は、上記式(1)で表される組成を有する。式(1)中のRは、イットリウムを含む希土類元素又はこれらの2種以上の混合元素を示す。Rとしては、例えば、合金をニッケル水素二次電池の負極活物質等として使用した際に耐食性等を向上させる点から、主にLa、Ce、Pr及びNdからなる群より選択される1種又は2種以上であることが好ましい。Rの組成は、高容量の活物質とするために、Laの比率を多くすることが望ましい。好ましいLaの比率は原子%で、50%以上、より好ましくは55%以上、更に好ましくは65%以上である。従って、Rを主にLa、Ce、Pr及びNdからなる群より選択される1種又は2種以上で構成させる場合の組成は、La50～100原子%、Ce0～50原子%、Pr0～50原子%及びNd0～50原子%から適宜選択することが好ましい。

【0008】式(1)中のx、yはそれぞれNi、Coの原子比を示す。Ni量を示すxは $3.7 \leq x \leq 5.3$ である。一方、本発明の合金においては、Coの低減による低コスト化が1つの目的であるため、所望の耐食性が得られる場合、Coの量はできるだけ少ないほうがよい。Co量yが0.5を超えると、耐食性は向上するが合金価格が上昇してしまう。Co量yが0.1未満では耐食性の低下が避けられない。従って、yは $0.1 \leq y \leq 0.5$ であり、好ましくは $0.2 \leq y \leq 0.45$ である。

【0009】式(1)中Mは、合金の水素吸蔵特性を調節等するための添加元素であり、Mg、Al、Mn、Fe、Cu、Zr、Ti、Mo、W及びBからなる群より選択される1種又は2種以上である。この添加元素の種類があまり多い場合は、合金特性に対する寄与よりもリサイクル時の問題が大きくなるため、好ましくは2～5種、より好ましくは2～3種である。また、zはMの添加量を示し、zが0.1未満では特性に対する添加の効果が低すぎ、1.0を超えて添加しても添加の効果が得られないので、zは $0.1 \leq z \leq 1.0$ であり、好ましくは $0.35 \leq z \leq 1.0$ である。

【0010】本発明の合金において、Bサイト元素比を表す $x+y+z$ の値は重要である。この値は合金の耐食性を向上させる要因の一つとなっており、この値が5.1未満では耐食性の向上が望めず、5.5を超えると単相化が非常に困難となり、耐食性が低下するため、5.

$1 \leq x + y + z \leq 5$ 、5であり、好ましくは5、 $2 \leq x + y + z \leq 5$ 、4である。

【0011】本発明の合金の組織は、所望の耐食性を得るために、実質的に単相である。合金が単相であるか、否かはX線回折や電子顕微鏡等により確認することができる。実質的に単相であるとは、これらの方法により明確な形で他の相の存在が確認できないことを意味する。また、本発明の合金(a)においては、耐食性をより向上させるために、結晶粒子の平均長径を30~160 μ m、好ましくは30~120 μ m、より好ましくは70~100 μ mとし、特に各粒子の大きさが揃っている方が好ましい。平均長径が30 μ m未満では所望の耐食性を得ることが困難となり、160 μ mを超えると二次電池の負極活物質として求められる活性度が得られなくなる。一方、本発明の合金(b)においては、二次電池の負極活物質として、合金(a)と共に用いた際の活性度の向上を達成するために、該結晶粒子の平均長径を5 μ m以上、30 μ m未満、好ましくは10 μ m以上、30 μ m未満、より好ましくは10~20 μ mとし、特に各粒子の大きさが揃っている方が好ましい。平均長径が5 μ m未満では所望の耐食性を得ることが困難であり、30 μ m以上では、二次電池の負極活物質として、合金(a)と共に用いた際の活性度の向上を達成することが困難である。

【0012】本発明の合金は、例えば、電極材料とする場合には、電極として加工する前に諸特性の更なる向上を目的として、メッキ、高分子ポリマー等で合金表面を被覆したり、酸、アルカリ等の溶液による表面処理等、公知の処理を施すこともできる。

【0013】本発明の合金を製造するには、例えば、上記式(1)で示される組成となる合金原料を溶融した後、該合金溶融物を冷却凝固し、特定平均厚さの鋳片を得、得られた鋳片を特定条件で熱処理する本発明の製造方法等により得ることができる。本発明の製造方法では、得られる合金の平均結晶長径の大きさを、鋳片作成時の冷却速度、鋳片厚さ等により制御することができる。通常、冷却速度が速ければ結晶長径は微細化し、遅ければ粗大化する。また、本発明の製造方法では、鋳片作製時には合金が単相化していないため、単相化するために特定条件で熱処理を行う。従って、鋳片作製時の冷却速度が遅すぎると複相化した各結晶が粗大化するため、後工程の熱処理で単相化できなくなり好ましくない。逆に冷却速度が速すぎると結晶は微細化し、単相化し易くなるが、鋳片の厚さを特定の値に制御することが困難になる上、生産性も低下するので好ましくない。

【0014】以上の点より、本発明の製造方法における鋳片作製時の冷却速度は、10~3000 $^{\circ}$ C/秒の範囲が好ましく、特に好ましくは100~1000 $^{\circ}$ C/秒である。本発明の製造方法における鋳片作製時の冷却速度は、このような冷却速度範囲から目的とする鋳片厚さと

なるように、合金組成、鋳片厚さ等を勘案して適宜選択することができる。本発明の合金(a)の製造方法では、作製する鋳片が厚いと鋳片内部の温度偏析が大きくなり、均一な大きさの結晶が得られにくくなり、また反応場が拡大するため、次工程の長時間熱処理の際に結晶粒径が大きくなってしまいうので、鋳片の厚さは0.1~0.5 mmとする必要があり、好ましくは0.2~0.3 mmである。このような鋳片を得るための方法としては、単ロールや双ロールによるストリップキャスト法や遠心鋳造法、回転円盤鋳造法等が好ましく挙げられる。一方、本発明の合金(b)の製造方法では、結晶の平均長径が合金(a)に比べて小さいため、鋳片厚みは0.05~0.2 mmに調製する。

【0015】本発明の合金(a)の製造方法における鋳片を単相化するための熱処理条件は、950~1100 $^{\circ}$ Cで、30分間~10時間である。熱処理温度が950 $^{\circ}$ C未満では所定の粒度まで結晶が成長するのに時間がかかり、結晶の粒度にばらつきが生じる。一方、1100 $^{\circ}$ Cを超えると第2相が再析出し、単相の合金が得られない。本発明の合金(b)の製造方法における鋳片を単相化するための熱処理条件は、900~1000 $^{\circ}$ Cで、1~10時間ある。熱処理温度が900 $^{\circ}$ C未満では単相化が困難であったり、所定の粒度まで結晶が成長するのに時間を要する。一方、1000 $^{\circ}$ Cを超えると、結晶が所定の粒度以上に成長してしまったり、結晶の粗度にばらつきが生じる等の問題がある。

【0016】本発明のニッケル水素二次電池用負極は、合金(a)又は合金(b)、若しくは合金(a)及び合金(b)の混合物と、導電剤とを負極材料として含む。ここで、合金(a)又は合金(b)、若しくは合金(a)及び合金(b)の混合物は、二次電池における負極活物質として作用する。本発明の負極においては、所望の目的を損ねない範囲で、通常使用される他の成分を含んでいても良く、更には他の活物質を含んでいても良い。

【0017】本発明のニッケル水素二次電池用負極の調製は、活物質の必須成分として、合金(a)及び/又は合金(b)を使用し、公知の方法等により結着剤、導電助剤等と共に混合、成形して負極とすることができる。この際用いる結着剤、導電助剤等は、特に限定されず、公知のものを使用することができる。

【0018】活物質として、合金(a)を単独で用いた負極は耐食性に優れ、合金(b)を単独で用いた負極は初期活性及び負荷特性に優れたものとなる。両者を混合して用いた負極は前記2者の特性を併せ持ったものとなる。一般電池用負極材料として初期活性と耐食性とを共に向上させた負極を作成する場合の合金(a)と合金(b)との混合割合は質量比で、99:1~90:10の範囲が好ましい。合金(a)に対する合金(b)の混合割合が低すぎると初期活性の向上が十分でなく、高すぎると耐食性の向上が十分でなくなり好ましくない。高出力電池用負極

(5)

特開2002-294373

7

材料として高率放電特性と耐食性とを共に向上させた負極を作成する場合の合金(a)と合金(b)との混合割合は90:10~50:50の範囲が好ましい。合金(b)に対する合金(a)の混合割合が低すぎると耐食性の向上が十分でなく、高すぎると高率放電特性の向上が十分でなくなり好ましくない。

【0019】

【発明の効果】本発明の水素吸蔵合金は、特定組成及び実質的に単相で、平均結晶長径が制御されたものである。10ので、ニッケル水素二次電池の電極材料として有用であり、該負極材料として使用することにより、初期活性、高率放電特性等の活性度又は耐食性に優れると共に、従来のCo量が多い合金に比して安価であり、且つリサイクル性も考慮しうる。本発明の製造方法では、このような水素吸蔵合金を工業的に容易に得ることができる。本発明のニッケル水素二次電池用負極は、活物質として上記本発明の水素吸蔵合金を用いているので、上記二次電池用負極とした際の効果が得られ、更には、2種以上の結晶粒度が異なる特定の水素吸蔵合金を使用するという容易な方法で、特に初期活性、高率放電特性等の活性度及び耐食性という相反する特性をバランス良く備えたニッケル水素二次電池用負極を提供することができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例1~19及び比較例1~3

株式会社三徳製のミッシュメタル(以下Mmと称す)(希土組成:La70原子%、Ce22原子%、Pr2原子%、Nd6原子%)と、Ni、Co、Mn、Alとを、元素比4.00:0.40:0.65:0.20の割合となるように配合し、アルミナルツボを用いてアルゴンガス雰囲気中、高周波溶解して浴湯を調製した。この浴

8

湯を、単ロールを用いたストリップキャスト法により急冷し、表1に示す平均厚さを持つ水素吸蔵合金の鋳片を作製した。作製した鋳片はアルゴンガス雰囲気中で表1に示す条件で熱処理を行った。得られた熱処理後の水素吸蔵合金について、走査型電子顕微鏡で合金組織を観察し、また、X線回折によって、実質的に単相であるかどうかを確認した。さらに、走査型電子顕微鏡で観察した合金組織から、鋳片の長軸方向における結晶粒の平均長径を測定した。結果を表1に示す。

【0021】次いで、上記熱処理後の合金を機械的に粉砕し、平均粒径が60 μ m以下の水素吸蔵合金粉末を調製した。この合金粉末1.2gに導電剤としてのカルボニルニッケル1gと、結着剤としてのフッ素樹脂粉末0.2gとを加え混合し、繊維状とした。得られた繊維状物を、ニッケルメッシュで包み込み、2.8ton/cm²の圧力で加圧成形し、ニッケル水素二次電池用負極を作製した。これらの各電極について、30%のKOH中、5気圧の加圧容器中で充放電テストを行い、初期活性、高率放電特性及び耐食性を評価した。充放電テストは、初期活性試験として0.2Cの放電電流で10サイクル行い、10サイクル目の放電容量に対する3サイクル目の放電容量を初期活性として評価した。続いて、高率放電特性試験は、11サイクル目に1Cで放電した時の容量を測定し、10サイクル目の放電容量に対するこの時の値の割合を高率放電特性として評価した。さらに、耐食性試験として、12サイクル目以降、再び0.2Cの放電電流で放電し、10サイクル目の放電容量に対する600サイクル目の容量維持率を耐食性として評価した。これらの結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

30

	熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (時間)	銅片の平均厚さ (mm)	単相/第2 相の有無	主相の平均 長径(μm)	初回活性 (%)	高率放電 特性(%)	耐食性 (%)
実施例1	950	0.5	0.230	単相	33	95.9	89.7	91.1
実施例2	950	1	0.250	単相	62	94.3	86.9	94.8
実施例3	950	6	0.225	単相	73	93.9	88.2	95.4
実施例4	950	10	0.396	単相	95	93.6	85.6	96.7
実施例5	1000	0.5	0.270	単相	52	95.6	87.0	95.7
実施例6	1000	1	0.220	単相	72	94.0	85.8	95.8
実施例7	1000	6	0.347	単相	87	93.6	85.9	96.5
実施例8	1000	10	0.356	単相	89	94.5	85.4	96.0
実施例9	1050	0.5	0.357	単相	106	93.4	85.7	96.1
実施例10	1050	1	0.192	単相	74	94.2	86.0	96.6
実施例11	1050	6	0.203	単相	76	93.5	86.3	96.3
実施例12	1050	10	0.392	単相	138	92.8	84.8	94.1
実施例13	1100	0.5	0.180	単相	53	95.1	88.7	93.0
実施例14	1100	1	0.272	単相	82	93.8	86.4	95.7
実施例15	1100	6	0.400	単相	118	93.5	85.5	95.7
実施例16	1100	10	0.467	単相	152	92.3	84.3	92.0
実施例17	900	10	0.163	単相	13	98.3	93.7	83.6
実施例18	950	6	0.181	単相	17	97.4	91.3	85.1
実施例19	1000	1	0.066	単相	15	97.7	92.2	84.6
比較例1	850	10	0.146	第2相有	7.8	97.6	89.3	78.9
比較例2	1200	5	0.289	第2相有	147	92.4	83.2	80.2
比較例3	1000	10	0.593	単相	179	91.8	82.9	83.5

【0023】実施例20～24及び比較例4、5

*表2に示す。

表2に示す組成とした以外は実施例7と同様の条件及び

【0024】

方法で水素吸蔵合金を作製し、各評価を行った。結果を*

【表2】

	Ni	Co	Al	Mn	ABx	La/ TRE	Ce/ TRE	Pr/ TRE	Nd/ TRE	単相/第2 相の有無	耐食性 (%)
実施例20	3.98	0.60	0.80	0.87	5.10	50	25	5	20	単相	95.2
実施例21	4.15	0.20	0.40	0.45	5.20	60	40	0	0	単相	96.0
実施例22	4.15	0.40	0.80	0.45	5.80	72	21	2	6	単相	96.8
実施例23	4.10	0.80	0.45	0.57	5.40	83	12	1	4	単相	95.9
実施例24	4.35	0.10	0.40	0.65	5.60	100	0	0	0	単相	95.1
比較例4	3.75	0.40	0.25	0.80	5.00	60	28	8	14	単相	89.3
比較例5	4.35	0.80	0.60	0.45	5.80	83	10	2	6	第2相	86.8

【0025】実施例25～33及び比較例6～9

実施例7で調製した水素吸蔵合金(以下、合金(a-1)という)と、実施例18で調製した水素吸蔵合金(以下、合金(b-1)という)とを、表3に示す割合で混合し、実施例1～19と同様にニッケル水素二次電池用負極を作製した。これらの電極について実施例1～19と同様に各評価を行った。結果を表3に示す。

【0026】比較例10

合金の元素比をMm: Ni: Co: Al: Mn=1: 40
3.55: 0.80: 0.25: 0.37(希土(Mm))

組成: La 41質量%、Ce 43質量%、Pr 4質量%、Nd 12質量%)とした以外は、実施例7と同様の方法で溶解、鑄造、熱処理し、合金(a-1)よりも平衡圧が0.3Mpa高い、高活性な合金(c)を作製した。合金(a-1)及び合金(c)を50:50の割合で混合し、実施例1～19と同様にニッケル水素二次電池用負極を作製した。これらの電極について実施例1～19と同様に各評価を行った。結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

BEST AVAILABLE COPY

(7)

特開2002-294373

11

12

	合金 (a-1)	合金 (b-1)	合金c	初期活性 (%)	高率放電 特性(%)	耐食性 (%)
実施例25	99	1	0	95.8	90.2	96.3
実施例26	95	5	0	96.4	90.8	96.2
実施例27	90	10	0	97.1	91.2	96.0
実施例28	80	20	0	97.6	91.7	94.7
実施例29	70	30	0	98.0	92.0	94.0
実施例30	50	50	0	98.1	92.6	92.6
比較例6	100	0	0	93.6	85.9	96.5
比較例7	40	60	0	98.1	92.9	91.3
比較例8	20	80	0	98.2	93.2	89.8
比較例9	0	100	0	98.3	93.7	83.6
比較例10	50	0	50	92.3	90.8	86.2

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C 2 2 F 1/00

識別記号

6 6 1

F I

C 2 2 F 1/00

テ-マコード(参考)

6 6 1 C

(72)発明者 巽 功司

兵庫県神戸市東灘区深江北町4-14-34

株式会社三徳内

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA17 AA19 BA14 CA03

CB16 CB29 FA17 GA02 GA10

HA01 HA02 HA04 HA05 HA14

HA20